

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Josho KASHIWAME

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: URETHANE (METH)ACRYLATE OLIGOMER, PROCESS FOR ITS PRODUCTION AND PHOTO
CURABLE COMPOSITION



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International Application Number PCT/JP00/03776, filed JUNE 9, 2000, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

APPLICATION NUMBER

MONTH/DAY/YEAR

JAPAN

11-164188

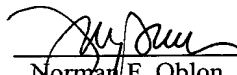
JUNE 10, 1999

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

William E. Beaumont

Registration No. 30,996



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

Docket No. 216855US0CONT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

INVENTOR(S) Josho KASHIWAME

SERIAL NO: New Application

FILING DATE: Herewith

FOR: URETHANE (METH)ACRYLATE OLIGOMER, PROCESS FOR ITS PRODUCTION AND PHOTO-CURABLE COMPOSITION

1c503 U.S. PRO
10/002138
12/05/01

FEE TRANSMITTAL

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

FOR	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA	RATE	CALCULATIONS
TOTAL CLAIMS	13 - 20 =	0	× \$18 =	\$0.00
INDEPENDENT CLAIMS	2 - 3 =	0	× \$84 =	\$0.00
<input type="checkbox"/> MULTIPLE DEPENDENT CLAIMS (If applicable)			+ \$280 =	\$0.00
<input type="checkbox"/> LATE FILING OF DECLARATION			+ \$130 =	\$0.00
BASIC FEE				\$740.00
TOTAL OF ABOVE CALCULATIONS				\$740.00
<input type="checkbox"/> REDUCTION BY 50% FOR FILING BY SMALL ENTITY				\$0.00
<input type="checkbox"/> FILING IN NON-ENGLISH LANGUAGE			+ \$130 =	\$0.00
<input checked="" type="checkbox"/> RECORDATION OF ASSIGNMENT			+ \$40 =	\$40.00
TOTAL				\$780.00

- ☐ Please charge Deposit Account No. 15-0030 in the amount of \$0.00 A duplicate copy of this sheet is enclosed.
- ☒ A check in the amount of \$780.00 to cover the filing fee is enclosed.
- ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees which may be required for the papers being filed herewith and for which no check is enclosed herewith, or credit any overpayment to Deposit Account No. 15-0030. A duplicate copy of this sheet is enclosed.

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Date:

December 5, 2001

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

William E. Beaumont

Registration No. 30,996



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/01)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC503 U.S. PTO
10/002138
12/05/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 6月10日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第164188号

出 願 人

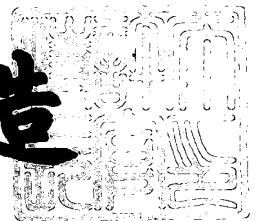
Applicant(s):

旭硝子株式会社

2001年10月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3093253

【書類名】 特許願

【整理番号】 990034

【提出日】 平成11年 6月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F290/06

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区塚越 3 丁目 4 7 4 番地 2 旭硝子株式会社内

 【氏名】 柏女 浄照

【特許出願人】

 【識別番号】 000000044

 【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

 【代表者】 石津 進也

 【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 042619

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、その製造方法および光硬化性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸基数が 2～4、水酸基価 V_{OH} (mg KOH/g) が 5～115 であり、かつ総不飽和度 V_{US} (meq/g) が式 1 を満足するポリオキシアルキレンポリオールを含有するポリオール成分 (A)、ポリイソシアネート化合物 (B) および水酸基含有（メタ）アクリレート化合物 (C) を反応させて得られるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー。

$$V_{US} \leq (0.45 / V_{OH}) + 0.02 \cdots \text{式 1}$$

【請求項 2】

ポリオキシアルキレンポリオールが複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを反応させて得られるポリオキシアルキレンポリオールである請求項 1 に記載のオリゴマー。

【請求項 3】

水酸基数が 2～4、水酸基価 V_{OH} (mg KOH/g) が 5～115 であり、かつ総不飽和度 V_{US} (meq/g) が式 1 を満足するポリオキシアルキレンポリオールを含有するポリオール成分 (A)、ポリイソシアネート化合物 (B) および水酸基含有（メタ）アクリレート化合物 (C) を反応させることを特徴とするウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの製造方法。

$$V_{US} \leq (0.45 / V_{OH}) + 0.02 \cdots \text{式 1}$$

【請求項 4】

ポリオール成分 (A) とポリイソシアネート化合物 (B) を化学量論的にイソシアネート基が過剰の条件で反応させた後、得られた反応物にさらに水酸基含有（メタ）アクリレート化合物 (C) を反応させる、請求項 3 に記載のオリゴマーの製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 または 2 に記載のオリゴマーと光重合開始剤とを含有することを特徴

とする光硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、その製造方法および光硬化性組成物に関する。詳しくは低粘度であり、柔軟性および接着性に優れ、表面粘着性（以下、表面タックという）の少ない硬化物が得られるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、その製造方法およびこのオリゴマーを含む光硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、あらゆる技術分野で省エネルギー化、省資源化、環境対応化が重要な課題となっており、種々の技術開発がなされている。その一つとして光硬化性樹脂組成物が開発され、塗料、接着剤、コーティング剤、印刷インキ用ビヒクル、レジストインキ、凸版材、光ファイバー被覆材、光造形材などの用途に用いられている。

【0003】

このような光硬化性樹脂組成物は光硬化性オリゴマー、光重合性モノマー、光重合開始剤、増感剤、着色剤およびその他の添加剤からなっており、実質的に揮発性溶剤を含有せず、特定波長の光線照射によって硬化反応を起こし、可撓性および接着性に優れた硬化物が得られる。

【0004】

ここで用いられる光硬化性オリゴマーとしては分子構造中に光硬化性官能基として（メタ）アクリロイル基を1～数個有するものが一般的である。そのようなオリゴマーのうちポリオールおよびポリイソシアネート化合物を反応させて得られるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーはその硬化物が強靱性、硬度、耐薬品性、柔軟性、密着性、耐光性、低温特性などに優れた性能を発揮することから幅広い分野で使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは使用目的によって、原料を種々変更して分子設計することが容易である。なかでも用いるポリオールによって性能を変えることが容易である。分子量が数百程度の低分子量ポリオールを用いると硬くて脆い硬化物が得られ、分子量が千から数千までの高分子量ポリオールを用いると柔軟で強靱な硬化物が得られる。高分子量ポリオールとしてはポリオキシアルキレンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオールなどが使用されている。

【0006】

しかし、高分子量ポリオールを使用するとウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの粘度が高くなるため、十分な柔軟性が得られるようにウレタン部分を高分子量化することは困難であった。また高粘度であるため作業性に問題があり、特開平9-48830に示されるように、減粘剤として低分子量の（メタ）アクリレート化合物を使用する必要があった。

【0007】

低粘度のポリオールとしてはポリオキシアルキレンポリオールが知られているが、特開平10-95640に示されるような一般のポリオキシアルキレンポリオールを使用すると、このようなポリオールは副生物のモノオールを多く含有しているため、硬化が遅く、十分な物性が得られなかったり、硬化物の表面タックが残る問題があった。

【0008】

そこで本発明者らは鋭意検討を行った結果、特定の、総不飽和度の低い（すなわちモノオールの少ない）ポリオキシアルキレンポリオールに基づくウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを用いることにより、低粘度で硬化性に優れ、硬化物の表面タックが少ない光硬化性組成物が得られることを見だし、本発明に至った。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は前述の問題点を解決すべくなされたもので、本発明の第1は、水酸基

数が2～4、水酸基価 V_{OH} (mg KOH/g) が5～115であり、かつ総不飽和度 V_{US} (meq/g) が式1を満足するポリオキシアルキレンポリオールを含有するポリオール成分(A)、ポリイソシアネート化合物(B)および水酸基含有(メタ)アクリレート化合物(C)を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーである。

$$V_{US} \leq (0.45/V_{OH}) + 0.02 \cdots \text{式1}$$

さらに本発明の第2は、上記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーと光重合開始剤とを含有することを特徴とする光硬化性組成物である。

なお、本明細書において「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート」と「メタクリレート」の総称として使用する。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明において使用される水酸基数が2～4、水酸基価 V_{OH} (mg KOH/g) が5～115であり、かつ総不飽和度 V_{US} (meq/g) が式1を満足するポリオキシアルキレンポリオールは、一般的にジエチル亜鉛、塩化鉄、金属ポルフィリン、複合金属シアン化物錯体、セシウム化合物などを触媒に用いることによって得られる。なかでも複合金属シアン化物錯体を使用して得られるものが好ましい。通常の水酸化カリウムなどの汎用アルカリ触媒の場合には特に高分子量体において不飽和度が高くなり好ましくない。

【0011】

複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび/またはアルコール錯体が特に好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グリム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)などが好ましく、錯体の製造時の取扱からグリムが特に好ましい。アルコールとしてはt-ブタノール、t-ブチルセロソルブなどが好ましい。

【0012】

本発明におけるポリオキシアルキレンポリオールは上記のような触媒の存在下

、多官能の開始剤にモノエポキシドを反応させて製造される。モノエポキシドはエポキシ環を1個有する化合物であり、例えばアルキレンオキシドやグリシジルエーテル、グリシジルエステルなどが挙げられる。好ましいモノエポキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、スチレンオキシドが挙げられ、特にエチレンオキシド、プロピレンオキシドが好ましい。これらモノエポキシドは2種以上を併用することもできる。

【0013】

ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基数は2~4であり、2~3が好ましい。すなわち、開始剤としては2~4個の活性水素を有する化合物を使用する。開始剤としては2~4個の水酸基を有するポリヒドロキシ化合物が好ましく、2~3個の水酸基を有するポリヒドロキシ化合物が特に好ましい。具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよびこれらにアルキレンオキシドを反応させて得られる目的物より低分子量のポリオールがある。これらは1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

【0014】

ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価 V_{OH} (mg KOH/g) は5~115であり、好ましくは7~80であり、もっとも好ましくは9~30である。これより高い水酸基価では十分な柔軟性が得られず、これより低い水酸基価では十分な強度が得られない。

【0015】

ポリオキシアルキレンポリオールの総不飽和度 V_{US} (meq/g) は水酸基価 V_{OH} (mg KOH/g) との関係において式1を満たすことが必要であり、式2を満たすことがより好ましく、式3を満たすことが特に好ましい。

$$V_{US} \leq (0.45 / V_{OH}) + 0.02 \cdots \text{式1}$$

$$V_{US} \leq (0.45 / V_{OH}) + 0.01 \cdots \text{式2}$$

$$V_{US} \leq (0.45 / V_{OH}) \cdots \text{式3}$$

総不飽和度がこれより高い場合には、硬化物の表面タックの増大、硬化性の低下などがみられ好ましくない。

【0016】

本発明におけるポリオール成分（A）としては上記ポリオキシアルキレンポリオールが主に使用されるが、場合によっては他のポリオキシアルキレンポリオールと併用してもよい。

【0017】

本発明におけるポリイソシアネート化合物（B）としてはイソシアネート基を平均して2個以上有する芳香族系、脂肪族系、芳香環含有脂肪族系、さらにそれらを変性して得られる変性ポリイソシアネート系などのイソシアネートがある。具体的には、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンイソシアネート（クルードMDI）、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートやそれらのプレポリマー変性体、ヌレート変性体、ウレア変性体、カルボジイミド変性体などが挙げられる。なかでも、1分子中に2個のイソシアネート基を有するジイソシアネートが好ましい。これらのポリイソシアネート化合物は単独でも2種以上の組み合わせでも使用できる。

【0018】

本発明における水酸基含有（メタ）アクリレート化合物（C）としては、アルキル基部分の炭素数が1～10であるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが好ましく、アルキル基部分の炭素数が1～5であるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが特に好ましい。そのうち、特にヒドロキシアルキルアクリレートがもっとも好ましい。

【0019】

具体的には2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールモノ（メタ）アクリレートなどがあり、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート

、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートが特に好ましい。2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートがもっとも好ましい。これらの水酸基含有（メタ）アクリレート化合物は単独でも2種以上の組み合わせでも使用できる。

【0020】

本発明は、上記ポリオール成分（A）、ポリイソシアネート化合物（B）および水酸基含有（メタ）アクリレート化合物（C）を反応させることを特徴とするウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの製造方法であり、具体的には、下記（1）～（3）の方法が挙げられる。

【0021】

（1）ポリオール成分（A）、ポリイソシアネート化合物（B）および水酸基含有（メタ）アクリレート化合物（C）を同時に反応させる方法。

（2）式2ポリイソシアネート化合物（B）と水酸基含有（メタ）アクリレート化合物（C）とを化学量論的にイソシアネート基が過剰の条件で反応させた後、得られた反応物にさらにポリオール成分（A）を反応させる方法。

（3）ポリオール成分（A）とポリイソシアネート化合物（B）を化学量論的にイソシアネート基が過剰の条件で反応させた後、得られた反応物にさらに水酸基含有（メタ）アクリレート化合物（C）を反応させる方法。

【0022】

本発明では（3）の方法が特に好ましい。すなわち、ポリオキシアルキレンポリオールを含有するポリオール成分（A）とポリイソシアネート化合物（B）を、化学量論的にイソシアネート基が過剰の条件で反応させ、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを製造した後、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物（C）をウレタンプレポリマー末端のイソシアネート基と反応させる方法が好ましい。

【0023】

このとき、ポリオール成分（A）とポリイソシアネート化合物（B）の使用割合はイソシアネート基：水酸基のモル比が1.3：1～3：1となるような割合が好ましく、1.5：1～2：1となる割合がさらに好ましい。

【0024】

反応は通常のウレタン化反応を行う温度、すなわち30～90℃で行うのが好ましい。反応の際にはナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、ジブチル錫ジラウレート、2-エチルヘキサン酸錫、トリエチルアミン、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタンなどのウレタン化触媒を使用することもできる。

【0025】

イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと水酸基含有(メタ)アクリレート化合物(C)との反応は、末端イソシアネート基と水酸基のモル比が1:1～1:1.5となるような割合で行うのが好ましい。反応の温度は30～90℃が好ましい。反応の際、(メタ)アクリロイル基の熱重合反応を制御するため、重合禁止剤を添加できる。好ましい重合禁止剤としてはヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、o-ニトロトルエンなどが挙げられる。これらの重合禁止剤は水酸基含有(メタ)アクリレート化合物(C)に対して50～5000ppmの範囲で使用される。

【0026】

本発明の第2は、上記で得られるウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーと光重合開始剤とを含有する光硬化性組成物である。

光重合開始剤としては従来公知の光硬化性組成物に使用できるものであれば特に限定されず、例えばベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、アセトフェノン、3-メチルアセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、アントラキノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。

【0027】

これらの光重合開始剤は、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーの総重量100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で使用でき、好ましくは1～5重量部の範囲である。

【0028】

本発明の組成物には、前記ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの他に、得られる硬化物の物性調整の目的で、本発明における特定のポリオール成分以外のポリオールより得られるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを含有できる。そのようなポリオールとしてはポリオキシテトラメチレンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオールなどが挙げられる。

【0029】

さらに本発明の組成物には、粘度を低下させる目的で次のようなエチレン性不飽和基含有化合物を希釈剤として使用できる。そのようなエチレン性不飽和基含有化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の上記水酸基含有（メタ）アクリレート化合物（C）の他、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートのような水酸基不含の（メタ）アクリレート化合物、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテルモノマーが挙げられる。本発明のウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、それ自体が低粘度であるため、該希釈剤を必要としない場合が多い。該希釈剤は使用しないことが好ましい。

【0030】

本発明の光硬化性組成物は塗料、接着剤、コーティング材、印刷インキ用ビヒクル、レジストインキ、凸版材、光ファイバーコーティング材、光造形材などの用途に用いられ、光硬化することにより柔軟性があり、表面タックの少ない硬化物が得られる。

【0031】

【実施例】

以下に本発明を、実施例（例1～4）および比較例（例5～6）によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

【0032】

(ポリオキシアルキレンポリオール製造)

ポリオール A、C : 亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体を触媒とし、開始剤 (分子量 700 のポリオキシプロピレンジオール) に、プロピレンオキシドを反応させ、次いで該触媒を失活させた後、精製して製造した。

ポリオール B : 亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体を触媒とし、開始剤 (分子量 700 のポリオキシプロピレンジオール) に、プロピレンオキシドを反応させた後エチレンオキシドを反応させ、次いで該触媒を失活させた後、精製して製造したものであり、オキシエチレン基含有量は 20 重量%である。

【0033】

ポリオール D : 亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体を触媒とし、開始剤 (分子量 1000 のポリオキシプロピレントリオール) に、プロピレンオキシドを反応させ、次いで該触媒を失活させた後、精製して製造した。

【0034】

ポリオール E : 亜鉛ヘキサシアノコバルテート- ϵ -ブタノール錯体を触媒とし、開始剤 (分子量 700 のポリオキシプロピレンジオール) にプロピレンオキシドを反応させ、次いで該触媒を失活させた後、精製して製造した。

【0035】

ポリオール F : 水酸化カリウムを触媒とし、開始剤 (分子量 700 のポリオキシプロピレンジオール) にプロピレンオキシドを反応させ、精製して製造した。

表 1 にポリオール A~F の水酸基数、水酸基価 V_{OH} (mg KOH/g)、総不飽和度 V_{US} (meq/g) および x ($x = (0.45/V_{OH}) + 0.02$) の値を示す。

【0036】

【表 1】

名称	水酸基数	水酸基価	総不飽和度	x
ポリオールA	2	28	0.026	0.036
ポリオールB	2	28	0.018	0.036
ポリオールC	2	11	0.034	0.061
ポリオールD	3	17	0.029	0.046
ポリオールE	2	28	0.006	0.036
ポリオールF	2	28	0.124	0.036

【0037】

(ウレタンアクリレートオリゴマーの製造)

(例 1)

ポリオールAの100重量部(以下、部とする)(0.025モル)に、トリレンジイソシアネート(日本ポリウレタン工業社製、商品名T-100)8.7部(0.05モル)を加え、ジブチル錫ジラウレート0.01部の存在下で80℃で4時間反応させ、ウレタンプレポリマーを得た。このウレタンプレポリマーにジブチル錫ジラウレート0.05部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.05部を添加し、40℃にて2-ヒドロキシエチルアクリレート6.38部(0.055モル)を滴下した。その後60℃にて反応を行い、赤外吸収スペクトルで波長 2250 cm^{-1} のイソシアネート基の吸収がなくなるまで反応させ、ウレタンアクリレートオリゴマーを得た。

【0038】

(例 2)

ポリオールAの代わりにポリオールBを用いた以外は例1と同様にして、ウレタンアクリレートオリゴマーを得た。

【0039】

(例 3)

ポリオールAの100部の代わりにポリオールCの182部(0.0182モル)とポリオールDの45部(0.0045モル)の混合物を使用した以外は例1と同様にして、ウレタンアクリレートオリゴマーを得た。

【0 0 4 0】

(例 4)

ポリオール A の代わりにポリオール E を用いた以外は例 1 と同様にして、ウレタンアクリレートオリゴマーを得た。

【0 0 4 1】

(例 5)

ポリオール A の代わりにポリオール F を用いた以外は例 1 と同様にして、ウレタンアクリレートオリゴマーを得た。

【0 0 4 2】

(例 6)

ポリオール A の 1 0 0 部の代わりに分子量 2 0 0 0 のポリオキシテトラメチレングリコール 5 0 部 (0. 0 2 5 モル) を用いた以外は例 1 と同様にして、ウレタンアクリレートオリゴマーを得た。

【0 0 4 3】

(評価)

例 1 ～ 6 について、下記の方法によって評価した。結果を表 2 に示す。

(粘度)

E 型回転粘度計を使用し、2 5 ℃における粘度 (c P) を測定した。

【0 0 4 4】

(硬化物の表面タックおよび機械物性)

例 1 ～ 6 のウレタンアクリレートオリゴマーの 1 0 0 部に対して、ベンゾフェノン 3 部、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン 1 部を添加し、6 0 ℃にて充分混合し、光硬化性組成物を調製した。得られた光硬化性組成物を 8 ミルのアプリケーションによりガラス板上に張り付けた OPP フィルム (オリエンテッドポリプロピレンフィルム) 上に塗布し、出力 8 0 W / c m の高圧水銀ランプを 1 5 c m の高さから 5 秒間照射し、硬化フィルムを得た。

【0 0 4 5】

硬化フィルムの表面タックを指触により評価した。表面タックの評価は、◎ : タックなし、○ : ほとんどなし、△ : ややあり、× : かなりあり、とした。

また、JIS K6301に準拠したフィルムの機械物性、すなわち引張強度（単位： kg/cm^2 ）、破断伸度（単位：%）を測定した。

【0046】

【表 2】

例	粘度	表面タック	機械物性	
			引張強度	破断伸度
1	5400	○	55	370
2	5900	○～◎	68	420
3	8200	△～○	43	560
4	5600	◎	74	320
5	4800	×	22	690
6	28000	◎	97	210

【0047】

【発明の効果】

本発明の総不飽和度の低い特定のポリオキシアルキレンポリオールを使用したウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、他のポリオールを使用したものに比べて低粘度であり、かつその光硬化物は柔軟性に優れ、また従来の総不飽和度の高いポリオキシアルキレンポリオールを使用したものに比べて表面タックも少ないという顕著な効果が認められる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低粘度、かつ柔軟性で表面タックの少ない硬化物を与えるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの提供。

【解決手段】 水酸基数が2～4、水酸基価 V_{OH} （mg KOH/g）が5～115、かつ総不飽和度 V_{US} （meq/g）が $V_{US} \leq (0.45/V_{OH}) + 0.02$ を満足するポリオキシアルキレンポリオールを含むポリオール成分と、ポリイソシアネート化合物および水酸基含有（メタ）アクリレート化合物を反応させて得る。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
氏 名 旭硝子株式会社
2. 変更年月日 1999年12月14日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
氏 名 旭硝子株式会社